

ESTUDO DOS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO EM RESINA AG1X8 NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ⁹⁹MO PARA FINS MÉDICOS

M.A.Gonçalves, A.R.L.Nery, M.Yamaura, M.C.C.Felinto e A.S.T.Lobão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

No processo de obtenção do ⁹⁹Mo a partir da fissão do urânio com baixo teor de enriquecimento (LEU), a passagem da solução proveniente da dissolução do alvo na coluna de troca iônica preenchida com a resina AG1X8 constitui-se na primeira etapa para a purificação do molibdênio. Neste trabalho estudam-se os parâmetros de equilíbrio para a adsorção do molibdênio nesta resina, visando a modelagem matemática das curvas de "breakthrough" desta operação de troca iônica. Para a determinação das isotermas de equilíbrio, realizaram-se experimentos num intervalo de concentrações de 1 mg Mo/L a 10 g Mo/L, variando-se as concentrações do meio KOH e a temperatura de trabalho. Obteve-se o coeficiente de transporte de massa experimentalmente e a modelagem matemática permitiu a verificação do deslocamento da zona de adsorção no interior da coluna.

I. INTRODUÇÃO

Como primeira etapa do tratamento químico do urânio com baixo teor de enriquecimento para a obtenção de ⁹⁹Mo para fins médicos, os alvos de siliceto de urânio são submetidos à uma dissolução básica [1]. Em seguida, a solução proveniente da dissolução é percolada numa coluna contendo a resina AG1X8, que retém quantitativamente o molibdênio. Os experimentos em "batch" tiveram como objetivo determinar as isotermas de equilíbrio enquanto que os experimentos nas colunas foram realizados para obter parâmetros tais como o coeficientes transporte de massa do íon molibdato e para obter dados para verificar a validade do modelo proposto para a simulação matemática desta operação de troca iônica. Esta modelagem possibilita um ganho de flexibilidade no processo, pois os parâmetros tais como as dimensões da coluna e as condições de processo encontram-se inter-relacionadas matematicamente, minimizando o número de experimentos e conseqüentemente o manuseio de material radioativo.

II. ESTUDOS REALIZADOS

Constantes de Equilíbrio. No equilíbrio, os íons presentes na solução distribuem-se em diferentes proporções entre a resina e o líquido. A quantidade de soluto adsorvida por quantidade de adsorvente depende da concentração da solução, das características do meio adsorvedor e da temperatura. A relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração do soluto na solução em equilíbrio pode ser representada pela isoterma de Freundlich:

$$m = Kc^{1/n} \quad (1)$$

onde:

m => massa do material adsorvido por massa do material adsorvedor

K, n => constantes

c => concentração do material na solução

Outro modelo proposto por Langmuir para a isoterma de adsorção, é expresso pela equação:

$$m = \frac{K_1 K_2 c}{1 + K_2 c} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_1 K_2 c} \quad (2)$$

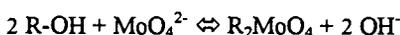
onde:

$m \Rightarrow$ massa do soluto/ massa do material adsorvedor

$K_1, K_2 \Rightarrow$ constantes

Para realizar estes estudos, soluções contendo molibdênio com concentrações no intervalo de 0,001 g/L a 10 g/L foram colocadas em contacto com 0,050g de resina seca, previamente acondicionada na forma OH. Para cada concentração de molibdênio, prepararam-se soluções em meios KOH 0,01, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 N. Os experimentos foram realizados a 20°C, 40°C e 60°C.

Os alvos de siliceto de urânio ainda não estão disponíveis para irradiação, portanto os experimentos foram realizados utilizando-se soluções simuladas, obtidas dissolvendo-se o óxido de molibdênio MoO₃ em KOH e adicionando-se o traçador ⁹⁹Mo. O primeiro problema a ser resolvido foi a identificação das espécies químicas presentes em solução. O composto MoO₃ é ácido e sua dissolução em meio aquoso fornece uma série complicada de oxiânions como o Mo₂O₇²⁻ e o Mo₇O₂₄⁶⁻, entre outros [2]. Entretanto, em meio fortemente alcalino, a única espécie presente é o MoO₄²⁻. O íon MoO₄²⁻ é retido na resina segundo a reação:



O controle analítico foi realizado por espectrometria gama, por meio do pico de 140 keV do par ⁹⁹Mo-^{99m}Tc, em um detector tipo cintilador. Apenas a fase líquida foi controlada, sendo que a quantidade de molibdênio na fase resina foi obtida pela diferença entre as contagens na alimentação e as contagens na fase aquosa.

Observa-se o conjunto de isotermas de equilíbrio a 40°C na Fig. 1. As principais conclusões destes estudos foram:

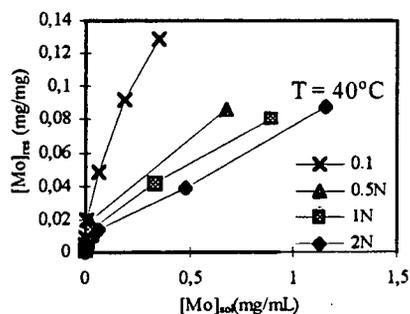


Figura 1. Isotermas de equilíbrio do molibdênio a 40°C

- a relação entre a concentração de molibdênio na resina e a concentração de molibdênio na alimentação é linear em todo o intervalo de concentrações estudado. Para as concentrações inferiores a 0,5 g/L, as isotermas de equilíbrio são lineares e podem ser expressas como

$$[\text{Mo}]_{\text{res}} = K [\text{Mo}]_{\text{sol}} \quad (3)$$

onde:

$[\text{Mo}]_{\text{res}} \Rightarrow$ mg de Mo/mg de resina seca

$[\text{Mo}]_{\text{sol}} \Rightarrow$ mg de Mo/mL de solução

- a relação entre $1/[\text{Mo}]$ na resina e $1/[\text{Mo}]$ na solução é linear para as concentrações de molibdênio na alimentação abaixo de 7,5 g/L logo, pode-se adotar o modelo da isoterma de Langmuir para interpretar os resultados obtidos neste intervalo de concentrações. Os valores de K_1 e K_2 para a temperatura de 60 °C encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2. Constantes de Langmuir para o Mo a 60°C

KOH (N)	K_1	K_2
0,01	0,005	824
1,0	0,007	31,6
2,0	0,023	2,8

O modelo da isoterma de Freundlich, mostrou-se adequado para interpretar os resultados obtidos para concentrações na alimentação inferiores a 5 g Mo/L. O desvio entre os dados obtidos e os calculados pela isoterma de Freundlich aumenta com a concentração de Mo na alimentação. Na Tabela 3 observa-se os valores de K e n da relação de Freundlich para a temperatura de 60 °C.

TABELA 3. Constantes de Freundlich para o Mo a 60°C

KOH (N)	K	n
0,01	1	0,18
1,0	1	11,07
2,0	1	13,44

Quanto ao efeito da temperatura sobre os dados de equilíbrio, este diminui à medida que a concentração de molibdênio na solução aumenta, sendo que para 40°C e 60°C, os resultados podem ser observados na Fig. 2.

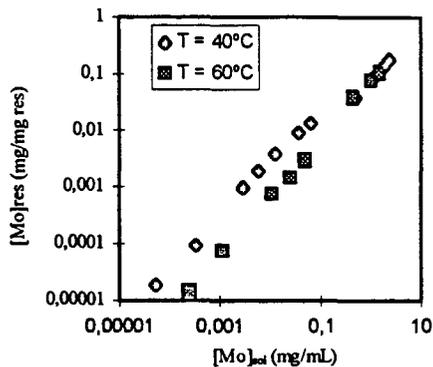


Figura 2. Isotermas de equilíbrio do molibdênio em meio KOH 2N a 40°C e 60°C

Experimentos na Coluna. As curvas representando a concentração do íon de interesse na saída da coluna em função do tempo, do volume de efluente, do número de moles ou de equivalentes são chamadas curvas de "breakthrough". Numa adsorção real, a velocidade de transporte de massa é finita, de modo que o soluto não é adsorvido instantaneamente. O coeficiente angular da curva de "breakthrough" é uma função da adsorção; quanto maior a taxa de adsorção, mais vertical será a curva.

A zona de adsorção pode ser definida como a extensão do leito na qual a concentração passa da concentração do ponto de efluência até a concentração de saturação da coluna. Quando o fluido é introduzido pela primeira vez no leito, forma-se inicialmente a zona de adsorção; esta zona avança então pelo leito até que emerge na saída da coluna na forma da curva de "breakthrough". Sob certas circunstâncias, a zona de adsorção mantém uma forma constante à medida que avança pelo leito (zona compressiva ou de padrão constante). Estas circunstâncias são adsorção isotérmica (calor de adsorção pequeno), alimentação diluída e isoterma de equilíbrio côncava para cima [3]. Quando a taxa de alimentação é constante, uma zona de adsorção também constante move-se através do leito. Alguns parâmetros ligados à zona de adsorção podem ser inter-relacionados como:

$$F = \frac{z - fz_a}{z} \quad (4)$$

onde:

z_a => largura da zona de adsorção

f => fração da capacidade máxima de adsorção na região z_a que não é utilizada

F => fração do leito que não está saturada

A largura da zona de adsorção z_a pode também ser relacionada ao número de unidades de transferência N_{OL} e à altura da unidade de transferência H_{OL} pela seguinte equação:

$$z_a = N_{OL} \cdot H_{OL} \quad (5)$$

sendo que $H_{OL} = v/k_1 a$, onde v é a velocidade do líquido no interior do leito, a é a área superficial específica da resina e k_1 é o coeficiente de transporte de massa. Este pode ser obtido a partir de relações adimensionais [4] e se constitui, assim como os dados de equilíbrio nos parâmetros mais importantes para a modelagem matemática de uma coluna de troca iônica.

Para a simulação matemática da curva de "breakthrough" e a verificação dos perfis de concentração no interior do leito, adotou-se a seguinte expressão baseada no balanço de massa do íon molibdato na fase líquida [4]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -v \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{k_1 a}{\epsilon} (X - X^*) \quad (6)$$

com condições iniciais:

$$X = X_{inicial} \quad \text{para } t = 0 \quad 0 \leq z \leq Z$$

$$X = X_{alim} \quad \text{para } t > 0 \quad z = 0$$

onde z é a distância do ponto considerado à entrada do leito), ϵ a porosidade do leito e t o tempo de alimentação, X é a concentração de Mo na fase líquida e X^* é a concentração de Mo quando o equilíbrio é atingido.

Experimentos Realizados. Os experimentos foram realizados em uma coluna de 4 mm de diâmetro interno, com encamisamento e preenchida com a resina AG1X8 até a altura de 15,2 cm. Para o experimento descrito neste trabalho, utilizou-se uma solução de alimentação pré-aquecida a 40 °C (mantida a esta temperatura pelo encamisamento da coluna), cuja concentração em molibdênio foi de 5 g/L em meio KOH 3N. A vazão adotada para a alimentação foi de 112,5 ml/h. As características físico-químicas da resina e os parâmetros do leito de troca iônica encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3. Características da Resina e do Leito de Troca Iônica

Raio dos grãos	0,2655 mm
Diâmetro interno do leito	4 mm
Altura do leito	15,2 cm
Fração de vazios	0,45
Densidade do leito	0,44 g/cm ³ leito seco
Área superficial específica	101,7 cm ² /cm ³
Capacidade de troca	3,2 meq/g resina seca

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estudar o deslocamento da zona de adsorção no interior do leito, dividiu-se a altura da coluna em vários segmentos iguais. Para a resolução do sistema de equações

diferenciais parciais resultante, optou-se por discretizar a variável espacial, obtendo-se assim um sistema de equações diferenciais ordinárias que foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta [5]. Para a resolução do sistema de equações é necessário o conhecimento do valor de $k_1 a$. Este pode ser obtido a partir da curva que descreve a zona de adsorção experimental, que pode ser observada na Fig. 3, adotando-se o seguinte procedimento:

- o valor de f foi obtido como sendo igual a 1 menos a integral da curva C_{ef}/C_{alim} em função de $(M-M_b)/M_a$.

- a fração saturada da coluna F foi calculada como sendo a relação entre a massa total de molibdênio retida na coluna até o ponto de saturação e a massa de molibdênio introduzida na coluna pela alimentação.

- a largura da zona de adsorção z_a obtida pode então por meio da equação (4).

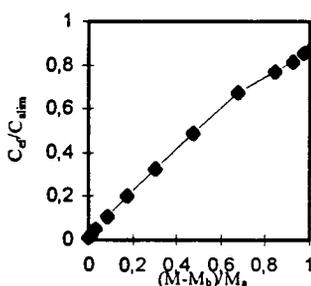


Figura 3. Perfil da zona de adsorção*

* M_a , M_b => massa acumulada no efluente (mg) na zona de adsorção e no ponto de efluência, respectivamente

C_{ef} , C_{alim} => concentração de Mo no efluente e na alimentação (mg/mL)

- calculou-se o número de unidades de transferência N_{OL} aplicando-se o método de McCabe e Thiele entre a reta de operação e a isoterma de equilíbrio.

- calculou-se então H_{OL} a partir da equação (5) e conseqüentemente obteve-se o valor de $k_1 a$.

Os resultados obtidos para os parâmetros acima calculados encontram-se na Tabela 4.

TABELA 4. Parâmetros Experimentais Obtidos

f	0,57
F	0,54
z_a	12,26 cm
N_{OL}	3,76
$k_1 a$	0,088 s ⁻¹

O valor de $k_1 a$ foi então introduzido na equação (6), obtendo-se a resolução do sistema de equações cujos resultados podem ser observados nas Fig. 4 e 5.

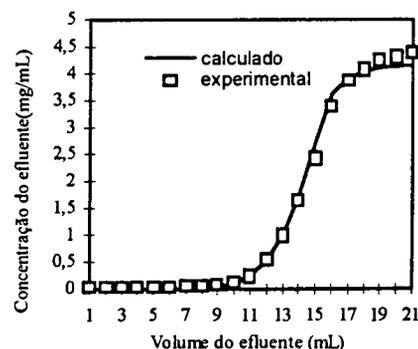


Figura 4. Curvas de "breakthrough" calculada e experimental para Mo em Resina AG1X8 a 40°C

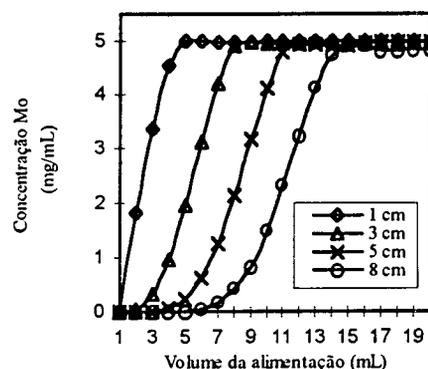


Figura 5. Perfis de Concentração na Coluna a Várias Distâncias do Ponto de Alimentação

IV. CONCLUSÃO

O ajuste entre o modelo proposto e os dados experimentais comprova sua adequação para a simulação matemática das curvas de "breakthrough". Esta metodologia pode ser aplicada para outros sistemas de troca iônica, desde que se determine previamente as curvas de equilíbrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Sameh, A. A., Bertram-Berg, A., HEU and LEU MTR fuel elements as target materials for the production of fission molybdenum, ANL-RERTR/TM-19, 1993.

[2] Mahan, W., **Química um curso universitário**, Ed. Edgar Blucher, São Paulo, 1972.

[3] Foust, A. S., Wenzel, L., Clump, C.W., Maus, L., Andersen, L.B. **Princípios das operações unitárias**, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

[4] Evangelista, F., Di Berardino, F.C., **Modelling of multicomponent fixed bed ion exchange operations**, in **Ion exchange science and technology**, Alirio Rodrigues ed., Nato ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986.

[5] Ebert, K., Ederer, H., Isenhour, T.L. **Computer applications in chemistry**, VCH Publishers, N.Y., 1989.

ABSTRACT

This work deals with the determination of molybdenum adsorption equilibrium isotherms and mass transfer coefficients in AG1X8 resin, in order to modelling the breakthrough curves. Experiments were made by varying molybdenum concentrations from 1 mg/L to 10 mg/L in KOH media at 20°C, 40° e 60°C. The results will be used in the studies of the ⁹⁹Mo production for medical purposes.